

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-100537

(43)Date of publication of application : 04.06.1985

(51)Int.Cl.

C07C 69/007
 // C08F 18/16
 C08F283/01
 (C08F283/01
 C08F218:16)

(21)Application number : 58-209392

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 08.11.1983

(72)Inventor : ISHIKAWA KATSUHIRO
HAYAKAWA YUJI
YOSHIDA YOSHINORI

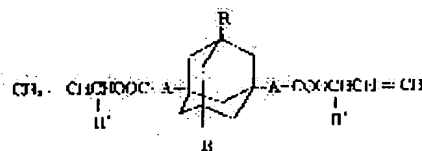
(54) DIALLYL ADAMANTANEDICARBOXYLATE

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A diallyladamantanedicarboxylate shown by the formula [R is H, or methyl; R' is H, or methyl; A is (CH₂)_n; n is 0W4].

USE: Useful as a third monomer for modifying unsaturated polyester, etc. A polymer obtained by polymerization by using the compound as a monomer component is a heat-resistant transparent resin of crosslinkable type which has small shrinkage during curing, slightly produces birefringence, has high surface hardness, improved impact resistance, low dispersion, high refractive index, and improved insulating characteristics, and it is effective as an optical material or electrical material.

PREPARATION: For example, a dicarboxylic acid ester of adamantane or dimethyladamantane is reacted with allyl alcohol in the presence of an ester exchange catalyst, to give a compound shown by the formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-100537

⑪ Int. Cl.⁴
C 07 C 69/007
// C 08 F 18/16
283/01
(C 08 F 283/01
218:16)

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月4日

6556-4H
6946-4J
8118-4J

6946-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アダマンタンジカルボン酸ジアリル

⑮ 特 願 昭58-209392

⑯ 出 願 昭58(1983)11月8日

⑰ 発 明 者 石 川 克 広 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑱ 発 明 者 早 川 祐 二 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑲ 発 明 者 吉 田 淑 則 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
㉑ 代 理 人 弁理士 奥山 尚男 外2名

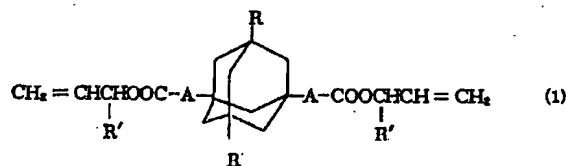
明 細 書

1. 発明の名称

アダマンタンジカルボン酸ジアリル

2. 特許請求の範囲

一般式(1)



(Rは水素またはメチル基であり、R'は水素
又はメチル基であり、Aは(CH₂)_n:n=
0~4の整数である)

で表わされるアダマンタンジカルボン酸ジアリル。

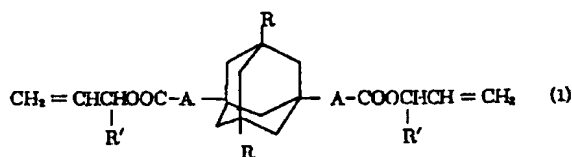
3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なアダマンタンジカルボン酸ジアリルに関する。

従来、不飽和アルコールと、カルボキシ基含有化合物とのエステル化物として、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ジエチレングリコール、ビスアリルカーボネートなどが知られており、いずれも重合により架橋ポリマーを生成する。上記フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリルはジアリルフタレート樹脂原料として使われているが、芳香核に起因する種々の長所を有する反面、短所を有する。すなわち、強度特性のうち、特に耐衝撃性の悪さ、重合時の収縮性、光学特性のうち、複屈折の生じ易さ、高分散性などが挙げられる。

一方、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートは、CR-89の名称でメガネ用レンズとして使用されているが、屈折率が従来のレンズ用ガラスに比べ低く、耐熱性が低い等の欠点を有していた。

本発明の目的は、ホモ重合又は他のモノマーとの共重合により、上記の欠点をもたない架橋ポリマーを製造するに適した、下記(1)式



(Rは水素またはメチル基でありR'は水素又はメチル基であり、Aは(CH₂)_n: n=0~4の整数である)

で表わされるアダマンタンジカルボン酸ジアリルを提供することにある。

上記本発明の化合物は、種々のルートに従って得ることができ、例えば、次の方法によつて製造することができる。

- 1) アダマンタンもしくはジメチルアダマンタンのジカルボン酸エステルを、通常のエステ

本発明の以下の説明は、簡単のためアダマンタンで代表させて行い。

本発明で用いる上記アダマンタンのジカルボン酸は、如何なる公知の方法を用いて製造しても良く、その方法に特に制限はない。アダマンタンのカルボキシル化の方法としては、例えば、次のものがある。

- 1) アダマンタンを三臭化ホウ素の触媒存在下、臭素で相当するジブロム化合物に臭素化する。そのジブロム化合物を、濃硫酸中で硝酸と反応させ、対応するジカルボン酸を得る方法。
- 2) アダマンタンを、酢酸中、三酸化クロムを用いて酸化し、相当するジオール化合物とする。ジオール化合物を、濃硫酸中で硝酸と反応させ、対応するジカルボン酸を得る方法。
- 3) ジブロム化合物を、硫酸中で塩化ビニリデンと加熱することにより、対応するジカルボン酸を得る方法。

ル交換触媒の存在下に、アリルアルコールと反応させる方法。

- 2) アダマンタンもしくはジメチルアダマンタンのジカルボン酸を、無触媒あるいは通常のエステル化触媒の存在下に、アリルアルコールと反応させる方法。
- 3) アダマンタンもしくはジメチルアダマンタンのジカルボン酸の金属塩とハロゲン化アリルとを、通常の前3アミン触媒存在下に反応させる方法。
- 4) アダマンタンもしくはジメチルアダマンタンのジカルボン酸を、前3アミン又は第4アンモニウム塩を触媒として用い、炭酸ナトリウムおよびハロゲン化アリルと反応させる方法。

上記の製造方法に用いるアダマンタン類としては、アダマンタンの他、ジメチルアダマンタンがある。

- 4) ジブロム化合物並びにジオール化合物を、濃硫酸中で一酸化炭素と反応させ、反応後、水(又はアルコール)で処理することで、対応するジカルボン酸(又はジエステル)を得る方法。

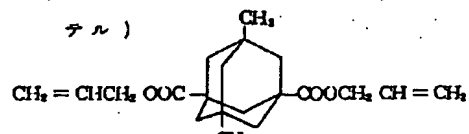
なお、カルボン酸塩は、カルボン酸並びにエステルを鹼化することで得られる。

本発明のモノマーとして上記一般式(1)で表わされる化合物は、例えば



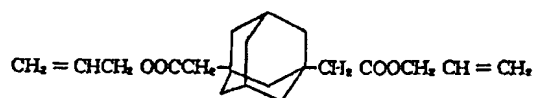
ジカルボアリロキシアダマンタン

(アダマンタン-ジカルボン酸ジアリルエステル)

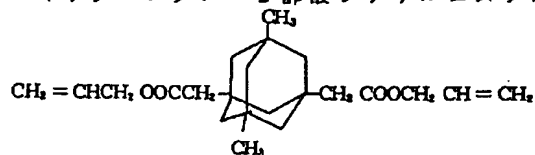


ジカルボアリロキシジメチルアダマンタン

(ジメチルアダマンタン-ジカルボン酸ジアリルエステル)



(アダマンタン-2 酢酸シアリルエステル)



(ジメチルアダマンタン-2 酢酸シアリル
エステル)

等が挙げられる。

以上の反応で得られたアダマンタンのジカルボン酸とアリルアルコール又はハロゲン化アリルとの反応生成物は、場合によつては、減圧蒸留により精製することができる。

本発明で得られた化合物は2官能性化合物であり、不飽和ポリエステル等の改質のための第3モノマーとして有用である。また該化合物を

温度(65℃)下、2時間反応させた。反応後、過剰の臭素を減圧留去し、四塩化炭素溶液とした。さらに残存する臭素を除くため、チオ硫酸ナトリウム溶液を用いて洗浄し、水洗した。その後四塩化炭素を留去し、粗生成物を得。これをメタノールを用いて再結晶し、235g(収率80%)を得た。得られた化合物の融点は108℃であり、元素分析の結果、臭素含量は54.2%であり(ジブロモアダマンタンの理論臭素含量は54.7%)、目的物であることが確認された。

b 上記ジブロモアダマンタンのジカルボン酸への変換；

硫酸3.0ℓ中のジブロモアダマンタン100g(0.34モル)と硫酸銀83g(0.27モル)に、20℃以下(氷浴にて冷却)で無水酢酸を適下した。6.5時間反応を行い、析出した臭化銀を濾別したのち、反応混合物を氷水6ℓにて希釈し、これに塩化酸を加え、pHを2以下

特開昭60-100537(3)

モノマー成分とし重合して得られるポリマーは、硬化時の収縮が小さく、複屈折を生じ難い、さらに、重合物の表面硬度が高く、優れた耐衝撃性、低分散で高屈折率を有し、また優れた絶縁特性を有する架橋タイプの耐熱性透明樹脂である。そのため、光学材料、電気材料として極めて有効である。

以下に実施例を示し、本発明の方法をさらに詳細に説明する。

実施例1

(アダマンタンジカルボン酸のシアリルエステルの製法)

a アダマンタンのジブロモ化；

アダマンタンのブロモ化は、ルイス酸の存在下、臭素を用いる公知方法に従つて行うことができる。すなわち、アダマンタン134g(1.0モル)を、三臭化ホウ素628g(0.25モル)および臭化アルミニウム0.05gの存在下、非水臭素1600gで、臭素の逆流

とした。すると粗生成物が析出し、これを濾別したのち、メタノールを用いて再結晶することにより、アダマンタン-ジカルボン酸53.3g(収率70%)が得られた。この化合物の融点は270℃であり、元素分析値はC: 64.4%, H: 7.3%, O: 28.1%であり(アダマンタン-ジカルボン酸の理論値はC: 64.3%, H: 7.1%, O: 28.6%である)、目的物であることが確認された。

c 上記アダマンタン-ジカルボン酸のシアリルエステル化；

トルエン100ml中、P-トルエンスルホン酸1.52g(0.008モル)、P-メトキシフェノール0.4g(0.003モル)の存在下、アダマンタンジカルボン酸224g(0.10モル)とアリルアルコール17.4g(0.30モル)を、水分離器を備えた装置を用いてトルエン還流温度(91~96℃)で反応させた。生成・留去する水がほぼ理論量に達した時点(16.5時間)

で反応を終了した。

反応後、反応混合物中の沈澱物を除去し、水洗(200ml×3回)したのち、トルエンを留去した。得られた油状物を活性炭処理したのち、減圧蒸留を行い、沸点162°C/0.18mmHgの留分24.8g(収率81%)を得た。この化合物のヨウ素価は162であつた(アダマンタン-ジカルボン酸のジアリルエステルの理論値167)。

生成物の¹H-NMRスペクトルを調べたところ、第1図のように $\text{H}-\text{COOCH}_2=\text{CH}_2$ 基のメチレンプロトンのピークが4.5 ppmに、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 基のオレフィン部に結合するプロトンのピークが5.0-5.4 ppm(4H)、5.5-6.1 ppm(2H)に現われた。またIRスペクトルは第2図に示したように、 $\text{C}=\text{O}$ に由来するピークが1725 cm^{-1} に、 $\text{C}=\text{C}$ に由来するピークが1645 cm^{-1} に認められた。

以上の結果から、生成物はアダマンタン-ジカルボン酸のジアリルエステルであるこ

とが確認された。

実施例2

(ジメチルアダマンタン-ジカルボン酸のジアリルエステルの製法)

a ジメチルアダマンタンのジブロム化;

実施例1におけるアダマンタンのジブロム化と同一方法で、ジメチルアダマンタンのジブロム化を行ない、25.6g(収率7.8%)のジメチルアダマンタンのジブロム化物を得た。

得られた化合物はGPC分析の結果、単品であり、Br分析の結果、Br含量は49.8%であり(ジメチルジブロムアダマンタンの理論Br含量は49.6%)、目的物であることを確認した。

b 上記ジメチルジブロムアダマンタンのカルボキシル化;

実施例1におけるカルボキシル化と同一

方法で、ジメチルジブロムアダマンタンのカルボキシル化を行ない、目的物72.6g(収率82%)を得た。

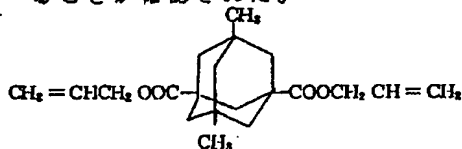
得られた化合物は、GPC分析の結果、単品であり、酸価は442であり(ジメチルアダマンタンのジカルボン酸の理論酸価447)、目的物であることが確認された。

c 上記ジメチルアダマンタン-ジカルボン酸のジアリルエステル化;

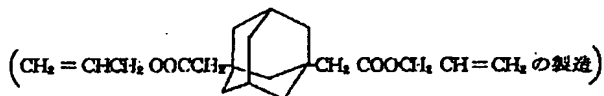
実施例1と同一処方で、ジメチルアダマンタン-ジカルボン酸をアリルアルコールでエステル化した。次に減圧蒸留を行い、沸点165°C/0.12mmHgの留分28.3g(収率85%)を得た。この化合物はGPC分析の結果、単品であり、そのヨウ素価は149であつた。(ジメチルアダマンタン-ジカルボン酸のジアリルエステルの理論ヨウ素価153)。

生成物の¹H-NMRおよびIRスペクトルから、生成物は下式に示すジメチルアダマン

タン-ジカルボン酸のジアリルエステルであることが確認された。



実施例3



実施例1で得られたジブロムアダマンタンより、公知の方法(Chem. Ber. 101巻, 564頁)に従い、 H_2SO_4 中の塩化ビニリデンと加熱する事により、対応する二酢酸を調製した。

得られたアダマンタン-二酢酸を実施例1と同様にアリルアルコールでエステル化した。次に減圧蒸留を行ない、沸点176°C/0.14mmHgの留分13.6gを得た。この化合物はGPC分析の結果、単品でありそのヨウ素価は

147 であつた（アダマンタン-二酢酸ジアリルエステルの理論ヨウ素価 152）。生成物の¹H-NMR および IR スペクトルから、生成物は、下式に示すアダマンタン-二酢酸ジアリルエステルであることが確認された。



参考例

実施例 1、2、3 で得られたモノマーに過酸化ベンゾイルを 4 重量% 溶解したモノマー溶液を、2 枚のガラス板とガスケットで組まれたモールド中に注入し、N₂ガス下 80℃ で 3 時間、100℃ で 2 時間、さらに 120℃ で 2 時間加熱硬化させたのち、離型して注塑板(A)(B)(C)を得た。得られた注塑板(A)~(C)について、屈折率、分散率、光透過率、複屈折、表面硬度、吸水率、熱変形温度および重合収縮率を測定した。得られた結果を表-1

に示す。

表 - 1

評価項目	重合体組成物	実 施 例		
		A	B	C
屈 折 率		1.5370	1.5382	1.5350
分 散 率		56.3 %	55.4 %	55.8 %
光 透 過 率		91.6 %	91.3 %	91.5 %
複 屈 折		無	無	無
表 面 硬 度		3H	3H	3H
熱 変 形 温 度		200℃<	200℃<	200℃<
吸 水 率		0.38 %	0.33 %	0.35 %
重 合 収 縮 率		8.1 %	8.0 %	8.2 %

屈折率・分散率：アッペの屈折計を用いて測定。接触液はヨウ化メチレンを使用。
 光透過率：ヘイズメーターを用い厚さ 2 mm の試験片について測定
 複屈折：
 硬 度：JIS-K-5400 鉛筆硬度
 熱変形温度：HDT
 吸水率：ASTM-D570 (100-2hrs)
 重合収縮率： $\left\{ \frac{\text{ポリマー比重}-\text{モノマー比重}}{\text{モノマー比重}} \right\} \times 100$

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例 1 によつて得られたアダマンタンジカルボン酸ジアリルエステルの¹H-NMR スペクトルチャート、第 2 図はその IR スペクトルチャートを示す。

図1

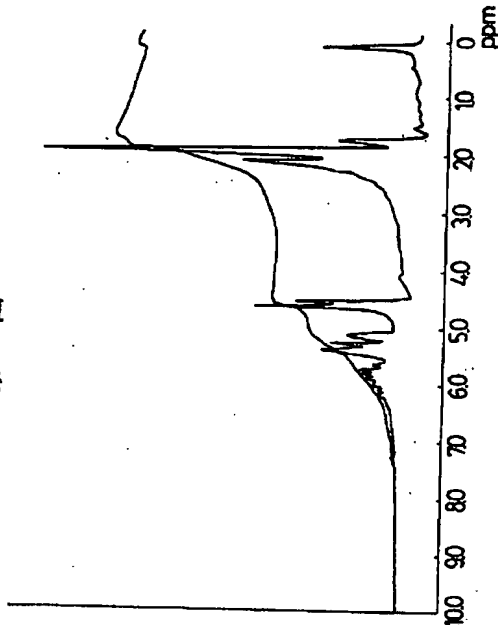
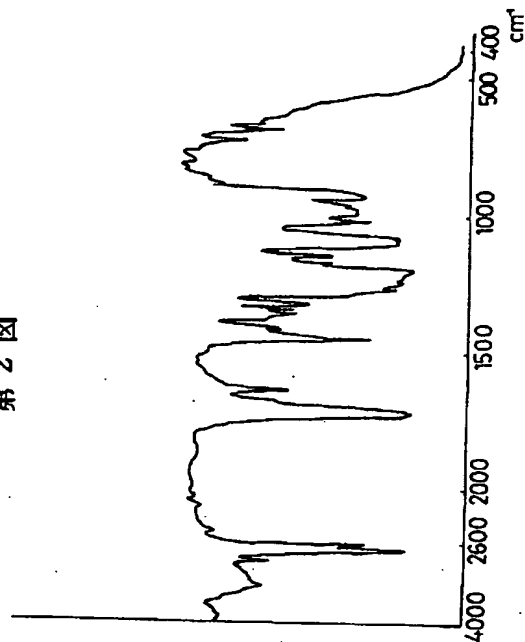


図2



手続補正書 (自発)

昭和 58 年 12 月 21 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 58 年 特許願 第 209392 号

2. 発明の名称

アダマンタンジカルボン酸シアリル

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名

(名称)

(417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代 理 人 〒107

住 所

東京都港区赤坂3丁目2番3号 ニュー赤坂ビル7階

電話 (586) 0108・0109

氏 名

(6006) 弁護士 奥 山 尚 男

ほか 3 名

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

別紙のとおり

補正の内容

- (1) 明細書第2頁第6行～第7行「ジエチレングリコール、ビスアリルカーボネート」を「ジエチレングリコールビスアリルカーボネート」と訂正する。
- (2) 同書第10頁第4行～第5行「この仕合物」を「この化合物」と訂正する。
- (3) 同書第11頁第11行「 $-\text{COOCH}_2=\text{CH}_2$ 基」を「 $-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 基」と訂正する。
- (4) 同書第16頁下から第8行「複屈折:」を「複屈折:偏光歪計で測定」と訂正する。